

TiO₂ 나노입자 코팅에 의한 PET섬유의 초발수성에 관한 연구

박성민[†] · 권일준 · 김지연 · 김창남 · 염정현¹ · 윤남식²

한국염색기술연구소, ¹경북대학교 천연염색학과, ²경북대학교 섬유시스템공학과

A Study on the Super-hydrophobicity of Poly(ethylene terephthalate) Fabric by TiO₂ Nano-particles Coating

Sung-Min Park[†], Il-Jun Kwon, Ji-Yeon Kim, Chang-Nam Kim, Jeong-Hyun Yeum¹ and Nam-Sik Yoon²

Korea Dyeing Technology Center, Daegu, S. Korea

¹Dept. of Natural Fiber Science, Kyungpook national university, Daegu, S. Korea

²Dept. of Textile System Engineering, Kyungpook national university, Daegu, Korea

(Received: August 1, 2008/Revised: August 14, 2008/Accepted: February 9, 2009)

Abstract— Studies on plants such as lotus leaf suggested that dual-scale structure could contribute to super-hydrophobicity. We introduced super-hydrophobicity onto poly(ethylene terephthalate)(PET) fabric with dual-scale structure by assembling TiO₂ nano sol. PET fabric was treated with TiO₂ sol, water-repellent agent using various parameters such as particle size, concentration. Morphological changes by particle size were observed using field emission scanning electron microscopy(FE-SEM) and AFM measurement, contact angle measurement equipment. The contact angle of water was about 138.5°, 125.8°, 125.5° and 108.9° for PET fabric coated with 60.2nm, 120.1nm, 200nm and 410.5nm TiO₂ particles, compared with about 111.5° for PET fabric coated with water repellent. When we mixed particle sizes of 60.2nm and 120.1nm by 7:3 volume ratio, the contact angle of water was about 132.5°. And we mixed particle sizes of 60.2nm and 200nm by 7:3 volume ratio, the contact angle of water was about 141.8°. Also we mixed particle sizes of 60.2nm and 410.5nm by 7:3 volume ratio, the best super-hydrophobicity was obtained. In this paper, we fabricated various surface structures to the water-repellent surfaces by using four types of TiO₂ nano-particles, and we found that the nanoscale structure was very important for the super-hydrophobicity.

Keywords: sol-gel, super-hydrophobic, water repellent, lotus effect, contact angle

1. 서 론

나노기술은 직경 1~100nm 크기의 원자나 분자를 조작/제어하여 물질의 구조와 배열을 변화시켜, 새로운 기능이나 우수한 특성을 만들어내는 기술이다^{1,2)}. 입자가 나노화되면 비표면적이 상당히 넓어져서 나노재료의 접착력이 크게 강화되고, 내구성도 증가되며, 동시에 특별한 기능성이 나타난다.

섬유산업에 있어서 나노기술이 적용되거나 응용이 검토되는 분야는 스포츠 의류, 특수복, 군사용, 보호복, 산업용, 스마트섬유 등에 이르기까지 그 폭이 넓은데, 국내에서는 자체적으로 개발하여 상품화된 사례가 거의 없다.

섬유산업에 대한 나노기술의 적용은 고부가가치 섬유 신제품 제조가 가능하고, 부가가치가 높아 우리나라 섬유산업의 부흥을 이끌 수 있는 주요 상품화기술이라 생각된다.

최근 들어 나노 크기를 관찰할 수 있는 측정기술의 발달과 더불어 자연계에서 관찰되는 발수구조와 비슷한 메카니즘을 사용하여 초발수성을 얻으려는 시도가 증가하고 있다. 그 중에서도 나노 돌기를 가지고 있는 로투스 효과(lotus effect)의 구현이 큰 관심을 끌고 있다. 로투스 효과를 가지는 표면의 소수성을 결정하는 요소는 표면거칠기와 표면에너지인데, 이 두 가지 조건을 변화시킴으로써 소수성 정도를 조절할 수 있으며, 초소수

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-350-3770; Fax.: +82-53-350-3737; e-mail: psungmin@empal.com

성 표면을 구현할 수 있다^{3,9)}. 이러한 연구는 독일의 화학회사 BASF에서 연잎이 물방울과 먼지 입자들에 반발하는 원리를 이용하여 스프레이 코팅제를 개발하고 있으며 이 가공제는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 왁스와 같은 소수성 고분자들을 나노입자들과 결합시켜 이를 종이나 가죽, 석조 구조물 등과 같은 표면에 분사 후 표면이 마르면서 나노구조 코팅막을 형성시켜 초소수성 표면을 구현한다. 또한 나노입자들 간의 분자들 사이에 영향을 미치는 van der Waals 상호작용에 의해 나노입자들이 서로 들러붙고 구부러지고 침강하여 마이크로 입자위에 나노입자가 존재하는 듀얼스케일 구조가 생성되며 이러한 구조는 연잎의 미세구조물과 유사한 특성을 보여 발수성을 나타낸다¹⁰⁾.

현재 초소수성 표면을 구현하고자 여러 화학업체에서 초발수제를 개발하여 섬유에 적용하고 있으나, 섬유에 처리 시 내구성이 떨어지거나 초소수성 구현에 한계를 가지고 있다. 초소수성 표면을 구현하기 위한 연구로는 연잎의 표면과 같은 양상의 표면거칠기를 증가시키는 연구가 진행되고 있으며, 이를 위한 방법으로는 플라즈마 삭각, 나노자기조립, 졸겔 나노입자 합성 및 부착 등의 방법이 있으며, 그 중 플라즈마 삭각 방법은 처리의 균일성 및 재현성이 불량 및 처리된 섬유의 강도가 저하되는 문제가 있으며, 처리매질의 표면에서 나노입자의 자기조립방법은 섬유공정상 적용이 어려운 점이 있어, 본 논문에서는 졸겔법을 이용한 초소수성 표면을 구현하고자 한다. 졸겔법으로 제조된 콜로이드 용액은 섬유가공에 적용하기 쉬우며, 섬유고분자와 직접 결합하여 실용성을 지닌다¹¹⁾.

본 논문에서는 졸겔법을 이용해 여러 크기의 TiO₂ 나노 입자를 제조하여 이를 PET 섬유에 처리하여 듀얼스케일의 표면 돌기를 생성토록 하였다. 이를 통하여 만들어진 극소수성 표면은 여러 크기의 나노입자가 동시에 존재하는 코팅물로서 자연계에 존재하는 극소수성 표면인 연잎과 유사한 구조물을 형성하게 된다. 입자 크기에 따라 접촉각의 변화가 생길 것으로 생각되며 이러한 차이를 본 논문에서 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1 TiO₂ 졸 제조 및 장치

TiO₂ 졸 제조는 Fig. 1과 같이 전구체로 TTIP [Titanium(IV) isopropoxide, 98.0% Junsei], 용매로 초순수와 에탄올[C₂H₅CH, 95.8%, Duksan], 촉매로 질산[HNO₃, 62.0%, Yakuri]을 사용하였다. 또한 TiO₂ 졸의 입자 크기를 조절하기 위해 TTIP의 물비를 조절하여 입자를 제조하였다.

2.2 TiO₂ 졸/발수제 코팅

Table 1의 조건으로 제조된 TiO₂ 졸을 부피비로 KS K 0905 규격의 폴리에스테르 표준백포에 1차로 170℃에서 1분간 큐어링 처리하였다. 2차로 1000ml 메스플라스크 안에 발수제 5g을 넣고 표시선까지 증류수를 채워서 o.w.s. 0.5% 불소고분자의 탄소수가 6개인 플르오르 실란계 발수제(Unidyne TG-5521, Daikin)를 사용하여, 180℃에서 1분간 큐어링하여 처리하였다. 여기서 o.w.s.란 부피용액속에 투입된 조제의 무게비를 의미하며 단위로는 g/l을 사용한다. 또한 입자 크기가 다른 TiO₂ 졸을 혼합하여 위와 같은 조건으로 1차 코팅한 후 발수제를 2차로 처리하여 그에 따른 물성을 평가하였다.

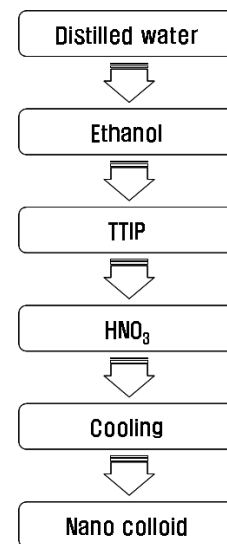


Fig. 1. Preparation scheme for TiO₂ nano sol by TTIP.

Table 1. TiO₂ sol and Water repellency coating conditions

	TiO ₂ sol coating	Water repellency coating
Pick-up ratio(%)	68%	68%
Curing conditions	170℃ × 60sec	180℃ × 60sec
Concentration of auxiliary	oligomer 2.5%(20g/l~40g/l)	1g/l~10g/l

2.3 XRD 측정

제조된 입자의 결정성을 알아보기 위해 XRD (X-ray diffraction, D/max 2500, Rigaku)의 회절분석에 사용된 X선 파장은 Cu-K α 1 ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$)을 사용하였으며, 스캔 속도 $8^\circ/\text{min}$, 2θ 는 $10^\circ \sim 80^\circ$, 출력전압과 전류는 각각 40kV, 20mA이었다.

2.4 입도 측정

제조된 입자의 균일한 입자분포와 크기를 알아보기 위해 입도분포분석기(ELS-8000, OTSUKA)로 분석하였으며, 측정횟수는 50회이다.

2.5 발수도 측정

TiO₂ 졸의 입자크기에 따른 발수성을 알아보기 위해 먼저 발수제만 폴리에스테르 직물에 패딩하여 발수성이 떨어지는 시점을 알아보기 위해 발수도 측정을 하였다. 발수도 측정은 AATCC 22 방법으로 250mL의 증류수를 25초간 분무하여 평가하였으며, 규격에 따라 발수도 평가는 100, 90, 80, 70, 50, 0으로 표기하였다.

2.6 접촉각 측정

TiO₂ 졸과 발수제 처리된 폴리에스테르 직물의 표면성상 및 물리적 특성변화는 표면자유에너지 변화, 즉, 표면장력의 변화를 확인할 수 있는 접촉각을 측정함으로써 확인이 가능하여 접촉각측정기(DSA100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 각 측정에서 용액은 10 μ L의 양만큼 떨어뜨린 후 측정하였으며, 3회 반복 측정하여 평균값과 편차를 구하였다. 이 때 증류수를 사용하였으며, 디지털 카메라를 이용하여 사진으로 촬영해 소수성을 평가하였다.

Fig. 2는 입자 크기에 따른 접촉각을 알아보기 위한 모식도이다.

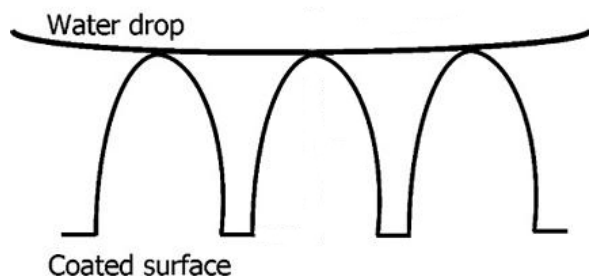


Fig. 2. Diagram of water drop on PET surface.

2.7 표면상태 측정

TiO₂ 졸과 발수제 처리된 폴리에스테르 직물의 표면 상태를 측정은 표면 미세구조 변화를 나노레벨까지 관찰가능 한 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7500A, JEOL)을 사용하였으며, 가속전압 1kV, 전류 9mA로 측정하였다. 또한 원자력간현미경(AFM, Digital instruments, NanoScope Multimode)으로 표면 형상을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂의 결정성 확인 및 TTIP 몰비에 따른 입자크기 측정

Fig. 3은 제조한 입자의 결정성을 알아보기 위해 X-ray 측정한 결과 $2\theta=25.3^\circ$ 에서 결정형을 띠는 것을 확인했다. 그러나 TTIP 1.173M 이상을 투입하여 TiO₂ 졸을 제조할 경우 피크의 강도가 감소하는 것을 확인하였다. 강도가 감소하는 것은 무결정상을 나타내는 것을 의미하며, 제조된 용액을 확인한 결과 콜로이드 상태를 유지하지 않고 입자가 가라앉은 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 TTIP 몰비에 따른 TiO₂ 졸을 제조하여 입도 측정한 결과 비교적 균일한 입자 분포를 가지며 입자 크기는 몰비 0.32M, 0.704M, 0.102M, 1.173M일 때 각각 60.2nm, 120.1nm, 200nm, 410.5nm의 입자를 얻을 수 있었다. 나노졸 제조는 전구체(TTIP)의 농도 뿐 아니라 교반속도, 촉매, 온도 등의 조건에 따라 나노입자의 크기가 달라지는데, 본 논문에서는 전구체인 TTIP의 몰비 변화로 다양한 입자 크기의 TiO₂ 졸을 제조하였다. TTIP의 몰비가 커지면 입자의 크기가 커지며, 그와 반대로 TTIP의 몰비가 작아지면 입자의 크기는 작아진다.

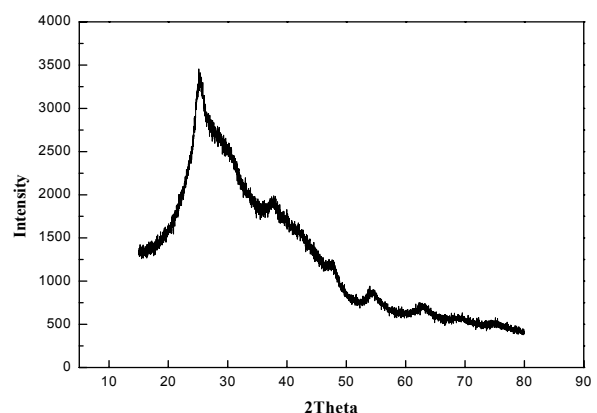


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of TiO₂ nano sol.

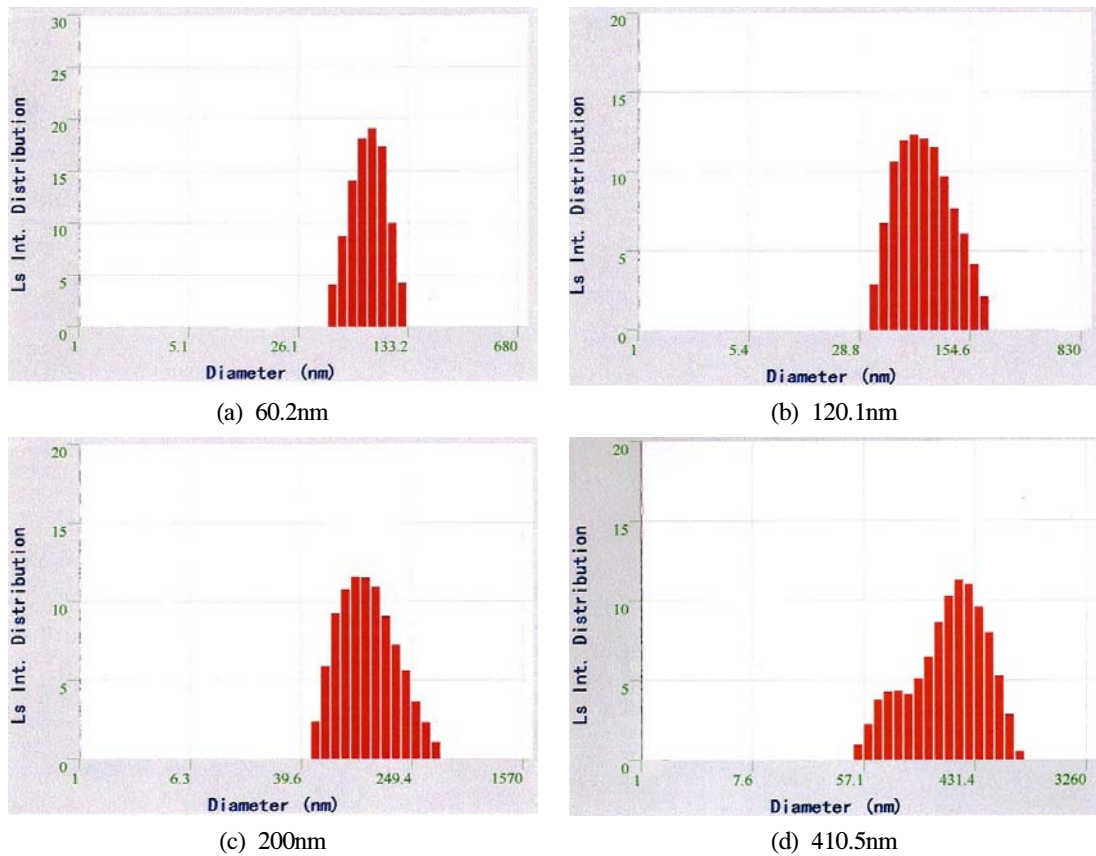


Fig. 4. Particle size of TiO₂ nano sol according to TTIP mol ratio.

그러나 TTIP의 몰비가 너무 높거나 작게 되면 물과의 가수분해나 축합 반응이 제대로 이루어지지 못해 응집이 일어나므로 적당한 전구체의 몰비를 유지해 주어야 한다.

3.2 TiO₂/발수제 처리에 따른 발수도 및 접촉각 측정

Fig. 5는 TiO₂ 졸의 입자크기에 따른 발수성을 알아보기 위해 먼저 발수제만 폴리에스테르 직물에 패딩하여 발수성이 떨어지는 시점을 알아보기 위해 발수도 측정을 한 결과이다. o.w.s. 0.8~0.6% 발수제를 처리하였을 경우 발수도는 100이 나왔으며 발수제 처리 o.w.s. 0.5%부터 발수도가 떨어지기 시작했다. TiO₂ 졸의 입자 크기에 따른 발수도를 알아보기 위해 본 논문에서는 발수제 처리 o.w.s. 0.5%를 고정하여 2차 패딩하였다. 1차, 2차 패딩에 앞서 발수제에 나노입자를 혼입했을 경우 나노입자의 친수성이기 때문에 발수도를 저하시키는 문제가 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 나노입자를 이용해서 나노돌기를 형성시키고 그 나노돌기 위에 불소고분자를 코팅하여 표면접촉각 개

선효과를 확인하고자 하였다.

Fig. 6은 발수제 특성을 좀 더 자세히 알기 위해 접촉각을 평균 측정한 결과이다. o.w.s. 0.8%의 발수제를 처리하였을 경우 접촉각은 129°가 나왔으며, 발수제 양을 줄여감에 따라 접촉각이 작아짐을 알 수 있었다.

Fig. 7은 4종의 입자 크기별로 폴리에스테르 직물에 고형분 2.5% TiO₂ 졸에 o.w.s. 2%, 4% 1차 패딩한 후 o.w.s. 0.5%의 발수제를 패딩한 후 그에 따른 접촉각 측정 결과이다. 60.2nm, 120.1nm, 200nm, 410.5nm의 접촉각은 o.w.s. 2%일 때 각각 138.5°, 130.0°, 129.7°, 109.8°이고 o.w.s. 4%일 때 접촉각은 130.1°, 125.8°, 125.5°, 108.9°이며, 이는 평균 측정값이며 오차는 3°이다. 이는 o.w.s. 0.8% 발수제만을 처리할 때보다 60.2nm의 TiO₂ 졸을 처리한 후 발수제를 처리한 경우가 접촉각이 10° 정도 높았다. 또한 o.w.s. 0.3% 발수제 단독 처리한 경우와 410.5nm의 TiO₂ 졸을 처리한 경우의 접촉각은 109.8°로 별다른 차이를 보이지 않았다. 이처럼 물방울과 나노돌기와의 접촉면적이 커지면 접촉각이 줄어들어 결과적으로 친수성을 증가

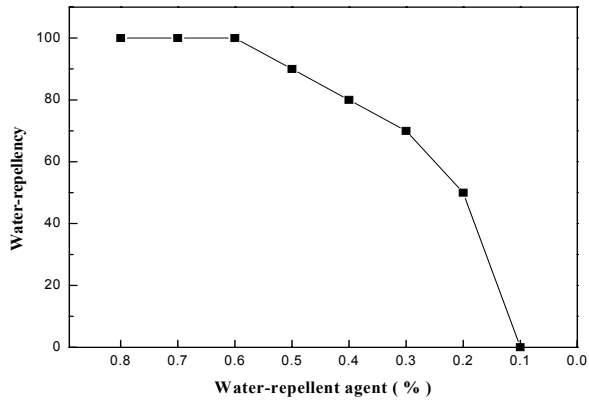


Fig. 5. Water repellency according to water repellent agent(%).

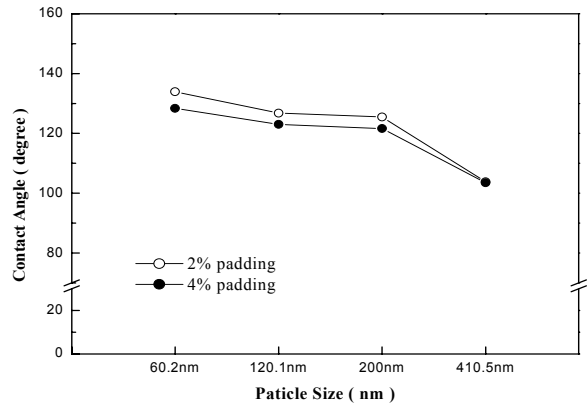


Fig. 7. The relationship between contact angle and particle size.

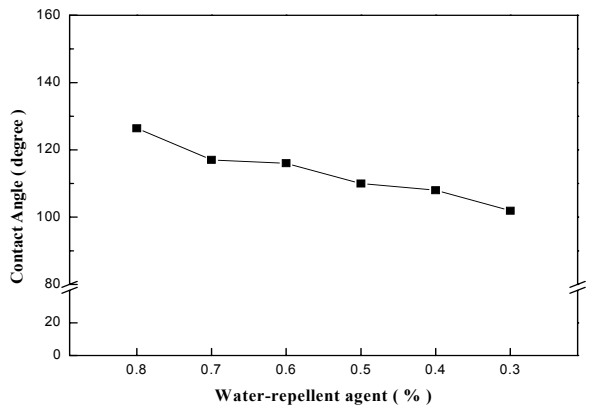


Fig. 6. Contact angle according to water repellent agent(%).

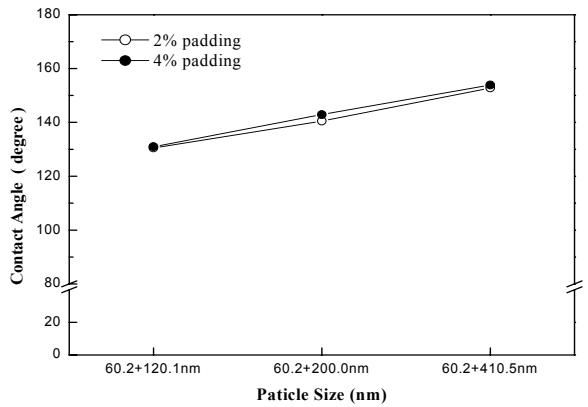


Fig. 8. The relationship between contact angle and mixed particle size.

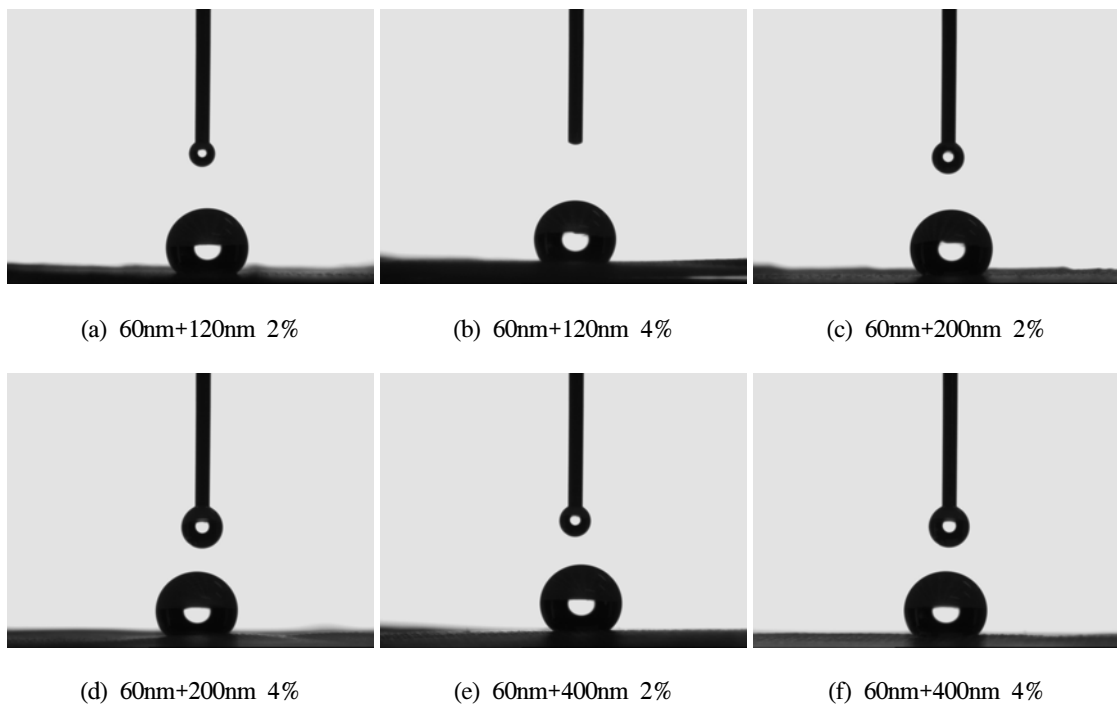


Fig. 9. Contact angle according to mixed particle size: o.w.s 2% and 4% treated.

시킴을 알 수 있다.

Fig. 8과 Fig. 9는 자연계에 존재하는 연잎의 미세 구조와 같은 원리를 이용해 듀얼스케일의 나노돌기를 만들어 그에 따른 접촉각을 측정 한 결과이다. 세부조건으로서 TiO₂ 졸 입자 중 가장 작은 60.2nm 크기의 입자와 120.1nm, 200.0nm, 410.5nm의 입자를 5:5 비율로 혼합한 후 o.w.s. 2%, o.w.s. 4% TiO₂ 졸을 1차 패딩 후 2차로 같은 조건으로 발수제를 처리하였다.

o.w.s. 2%, o.w.s. 4% TiO₂ 졸을 처리한 폴리에스테르 직물의 접촉각을 측정한 결과 ±3° 오차범위 안에서 비슷하게 나왔으며, 60.2nm/120.1nm 혼합한 경우 접촉각은 132.5°, 60.2nm/200.0nm의 경우 141.8°, 60.2nm/410.5nm의 경우 155.4°로 극소수성을 나타내었다. 이는 물방울과 섬유 표면의 접촉면적이 가장 작은 것을 나타내며, 나노스케일의 구조를 동시에 갖는 듀얼스케일 구조물이 소수성을 증가시킴을 알 수 있다.

Fig. 10은 Fig. 8의 결과에서 가장 접촉각이 크게 나온 60.2nm의 입자와 410.5nm의 입자를 5:5 비율로 혼합하였을 때 극소수성기를 나타낸 결과를 토대로 9:1~1:9비율로 듀얼스케일의 입자를 혼합한 후 그에 따른 접촉각을 알아본 결과이다.

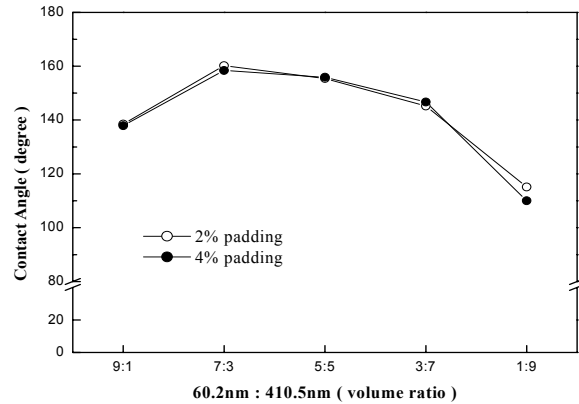


Fig. 10. The relationship between contact angle and mixed particle size according to volume ratio.

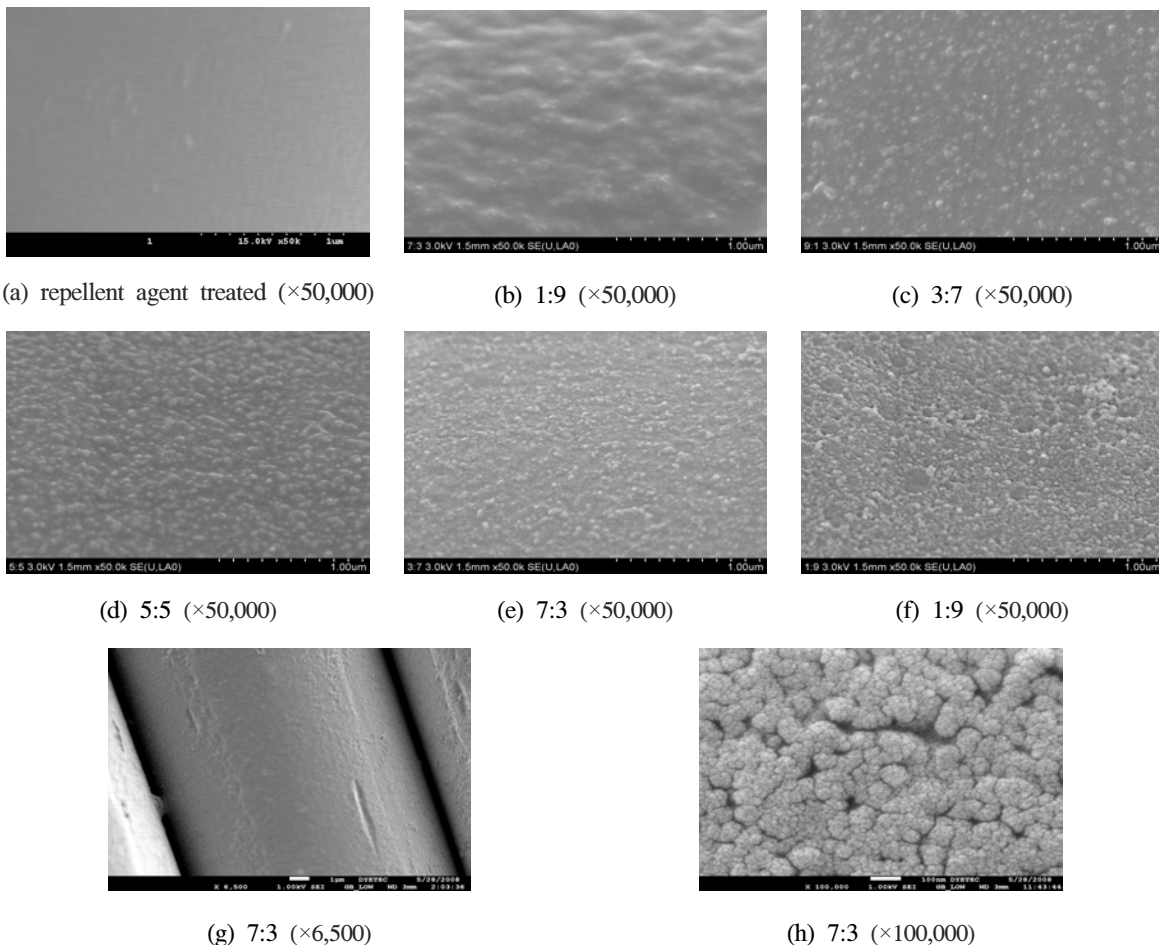


Fig. 11. FE-SEM images of PET fabrics: treatment of 60.2nm/410.5nm particle size according to volume ratio.

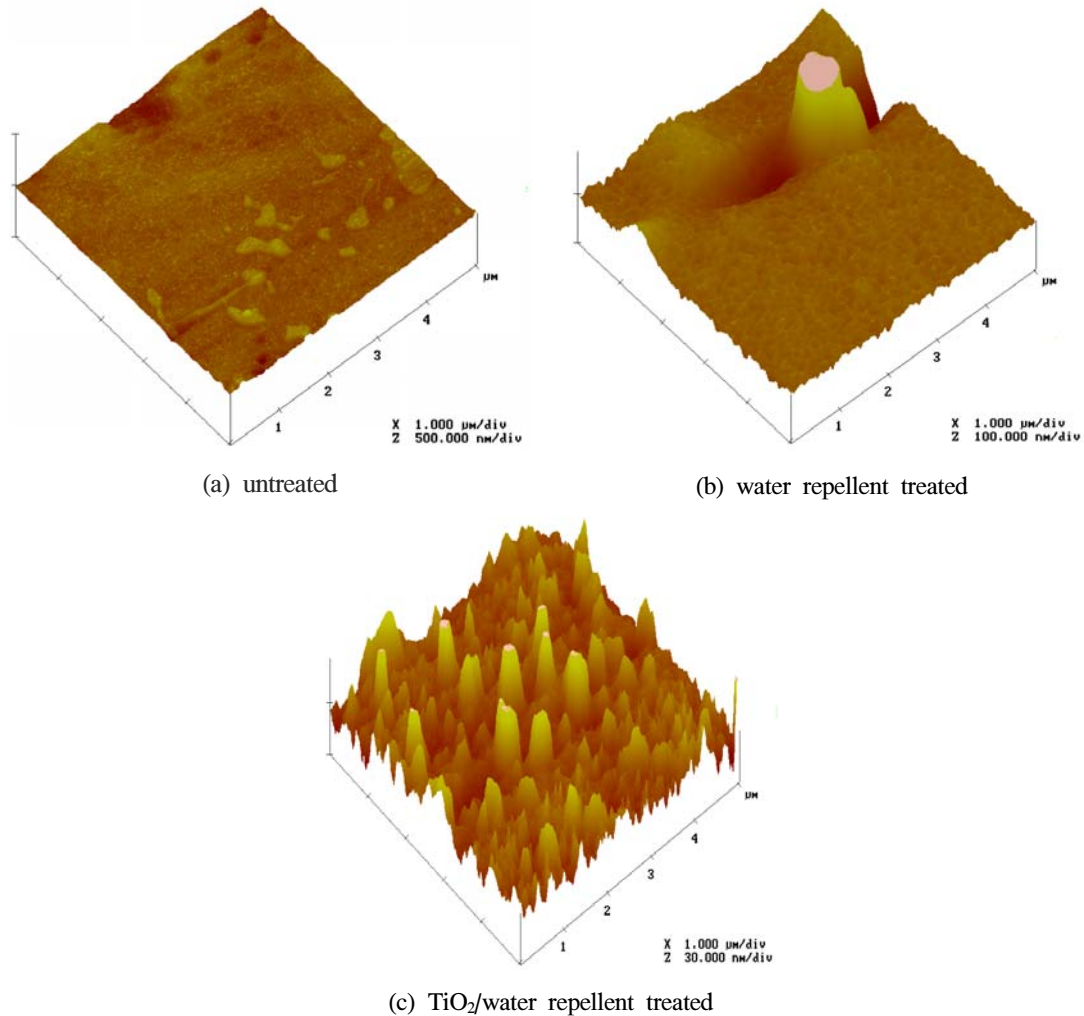


Fig. 12. AFM images of PET fabrics.

60.2nm의 입자와 410.5nm의 입자의 비율 7:3일 때 접촉각이 161.5°로 가장 크게 나타났으며, 1:9의 비율로 혼합한 경우 112°로 가장 작게 나왔다. 이는 물방울과 섬유표면의 접촉면적이 가장 커 소수성기가 낮아진 것으로 생각된다.

서로 다른 크기의 나노입자로 이루어진 듀얼스케일의 나노구조물 위에 물방울을 떨어뜨리면, 물방울은 듀얼스케일의 나노구조물 꼭지점과 접촉하게 되고, 꼭지점 아래의 구조물로는 물방울이 침투할 수 없게 된다. 즉 물방울과 고체표면과의 접촉면적이 극소로 감소하게 되고, 이는 극소수성으로 나타나게 된다.

3.3 TiO₂/발수제 코팅에 따른 표면 변화

Fig. 11은 가장 접촉각이 크게 나온 60.2nm의 입자와 410.5nm의 입자를 9:1~1:9비율로 듀얼스케일의 입자를 혼합한 후 전계방사형 주사현미경

50,000배 배율로 관찰한 사진이다. (a)는 TiO₂ 졸을 처리하지 않고 발수제만 처리하여 찍은 사진이며 일반발수제 처리 양상과 비슷한 형상을 띠었다. (b)는 410.5nm의 입자 비율이 많이 들어가 사진과 같이 나노돌기가 매우 큰 것을 확인할 수 있었으며, 60.2nm 입자의 비율을 높여감에 따라 연잎 모양의 듀얼스케일 형상을 띠는 것을 확인하였다. (g)는 6,500배의 배율로 관찰한 사진으로 섬유 표면에 TiO₂ 나노돌기가 균일하게 부착되어 있는 현상을 확인할 수 있었으며 (h)는 100,000배의 배율로 관찰한 사진으로 라즈베리(raspberry) 구조의 형상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 12는 표면 형상을 알아보기 위해 AFM을 찍은 결과이다. (a)는 미처리 폴리에스테르 섬유, (b)는 o.w.s. 0.5% 발수제 처리한 섬유로 발수제에 의해 표면에 작은 요철이 생긴 것을 확인할 수 있었다. (c)는 TiO₂ 졸을 1차 패딩한 후 2차로 발수

제 처리한 섬유로서 FE-SEM에서 확인한 나노돌기를 볼 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서는 연잎을 모방한 로투스 효과를 구현하고자 폴리에스테르 직물에 TiO₂ 나노입자를 크기별로 제조하여 그에 따른 접촉각 변화를 비교 분석하고 표면 관찰하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 입자가 60.2nm일 때 접촉각은 138.5°이며 입자가 커질수록 접촉각은 작아졌지만 발수제 단독으로 처리한 경우에 비하여 더 큰 접촉각을 얻었다.
2. 입자 60.2nm와 120.1nm, 200.0nm, 410.5nm의 입자를 5:5 비율로 혼합한 후 접촉각을 측정한 결과 60.2nm/410.5nm의 경우 155.4°로 초발수 성능을 나타내었다.
3. 60.2nm의 입자와 410.5nm의 입자를 7:3의 비율로 혼합하였을 때 가장 큰 접촉각을 얻었다.

참고문헌

1. T. Young, Philosophical Transaction of the Royal Society of London, pp.65-87, 1805.
2. W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces, *Planta*, **202**(1), 1-8(1997).
3. Y.L. Linda, Wu, A.M. Soutar, X.T. Zeng, Increasing Hydrophobicity of Sol-gel Hard Coating by Chemical and Morphological Modification, *Surface & Coating Technology*, **198** (1/3), 420-424(2005).
4. H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke and M. Nennig, The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle-Dispersed Inorganic-Organic Composites, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 39-51(2000).
5. L. F. Francis, Sol-Gel Methods for Oxide Coatings, Intermetallic and Ceramic Coatings, M. Dekker, New York, pp.31-82, 1999.
6. C. Schramm, W. H. Binder and R. Tessadri, Durable Press Finishing of Cotton Fabric with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid and TEOS/GPTMS, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29**, 155-165(2004).
7. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", ed. C.J.Brinker, Academic Press, San Diego, p.22, 1990.
8. B. Mahltig, D. Knittel, E. Schollmeyer and H. Bottcher, Incorporation of Triarylmethane Dyes into Sol-Gel Matrices Deposited on Textiles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 293-297(2004).
9. B. Mahltig and H. Bottcher, Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 43-52(2003).
10. J. Jürgen, G. Holger and Y. Rachel, Wetting Behavior of Water Droplet on Hydrophobic Microtextures of Comparable Size, *Langmuir*, **20**(23), 10015-10019(2004).
11. I. Brasack, H. Bottcher and U. Hempel, Biocompatibility of Modified Silica-Protein Composite Layers, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 479-482 (2000).